

## 분무열분해법으로 제조한 비담지 CoMo 촉매의 HDS 반응성

조일현(학), 강운찬(학), 박승빈(정)  
한국과학기술원 화학공학과

### HDS Catalytic Activity of Unsupported CoMo Catalysts Prepared by Spray Pyrolysis.

Ihl Hyun Cho, Yun Chan Kang, Seung Bin Park  
Department of Chemical Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

#### 서론

분무 열분해법은 용액을 분무 시켜 미세한 크기의 액적을 만들어 그 액적들이 고온에서 열분해되는 원리를 이용한 것인데 응집이 없는 서브 마이크론 크기의 균일한 입자를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다 [1]. 반응기 내에서 물질의 체류 시간은 매우 짧으며(<5 초) 그 시간 동안 용액이 증발, 고체화(solidify), 분해되어 결정화된다. 여기서 입자 크기는 액적 발생 장치의 공정 변수 및 분무 용액의 특성에 따라 달라진다.

Cobalt, molybdenum 촉매는 중질유 탈황 공정 등에 많이 사용되는 촉매로서, 일반적으로 알루미늄에 담지하여 제조된다. 담지 촉매는 metal-support interaction 등으로 cobalt, molybdenum 자체의 특성을 파악하는데 어려움이 있다. 그래서 본 연구에서는 최근에 개발한 분무열분해장치 [2] 를 이용하여 sub-micron 크기의 비담지 cobalt oxide, molybdenum oxide 를 제조하고 X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), BET surface area, hydrodesulfurization (HDS) 반응 등으로 그것들의 특성을 조사하였다.

#### 실험

본 연구에서는 분무 열분해법으로 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 코발트-몰리브덴 혼합물(CoMo) 등 3 개의 시료를 제조하였다. Table 1 에 각 용액의 농도를 나타냈다. CoMo 는 Mo, Co 에서 사용한 cobalt nitrate, ammonium molybdate 수용액을 혼합하여 제조한 것으로 Co/Mo 의 atomic ratio 는 0.38 이었다. 분무 열분해 시 조건은 600 °C, 40 torr 이었고 운반 가스로 공기를 사용하였으며 유량은 600 L/min, 체류 시간은 0.06 초이었다.

XRD (Rigaku, CuK $\alpha$ ), SEM(Philips) 등으로 각 시료의 결정구조, 입자형태를 관찰하였고 BET 방법을 이용하여 비표면적을 측정하였다. HDS 반응성을 조사하기 위하여 400 °C 에서 10 mol% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 로 미리 황화 시킨 후 같은 온도에서 0.1 mol% thiophene/H<sub>2</sub> 로 흘려 주면서 상압에서 반응성을 측정하였다. 반응물 및 생성물은 HP5840A 의 flame ionization detector (FID) 로 분석하였다 [3].

#### 결과 및 토론

분무열분해법으로 제조한 Co, Mo, CoMo 촉매의 SEM 사진과 XRD 패턴을 Fig. 1, 2 에 각각 나타냈다. Cobalt 의 경우(Co), 입자 내부에 hole 이 있는 hollow shell 이 얻어졌다. Fig. 2a 의 XRD 결과를 보면 결정 성장이 매우 약하다는 것을 알 수 있다. Molybdenum (Mo) 은, 그러나, 매우 dense 하고 solid 한 입자가 얻어졌다. 이것은 ammonium molybdate 용액이 완전히 건조한 후에 분해되어 나타난 결과이다. Fig. 2b 의 XRD 패턴이 이를 잘 설명해 주고 있다. MoO<sub>3</sub> 결정상이 주로 생성되었다. 이들 cobalt 와 molybdenum 의 평균 입자 크기는 약 1  $\mu$ m 정도이다. Cobalt nitrate 와 ammonium molybdate 수용액을 같이 용해시켜 제조한 Co-Mo 이원 산화물(CoMo) 은

submicron 크기의 dense, solid 입자가 얻어졌다 (Fig. 1c). Fig. 2c 의 XRD 패턴을 보면  $\text{CoMoO}_4$  의 mixed oxide 가 형성된 것을 확인할 수 있다. 이것은 submicron 크기의 입자 내에 cobalt 와 molybdenum 입자가 균일하게 분포하여 생긴 결과라고 보여진다. 즉, molybdenum powder 에 cobalt 가 균일하게 분산 (fine dispersion) 되 있다고 본다.

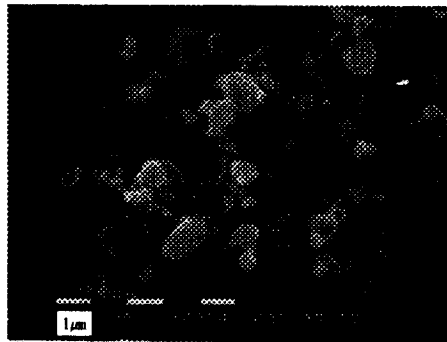
이러한 분석은 Fig. 3 에 나타낸 HDS 반응성 결과를 보면 잘 이해할 수 있다. Co 촉매의 전환율은 약 10 %, Mo 촉매의 전환율은 약 50 % 인데 CoMo 촉매는 약 70 % 이다. CoMo 촉매는 Co 와 Mo 촉매의 전환율을 합한 것보다 약 10 % 정도 더 컸다. 일반적으로 cobalt 는 조촉매로서 molybdenum 주위에 분포하여 상승 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 CoMo 촉매에서도 이러한 상승 효과가 나타났다고 본다.

#### 참고문헌

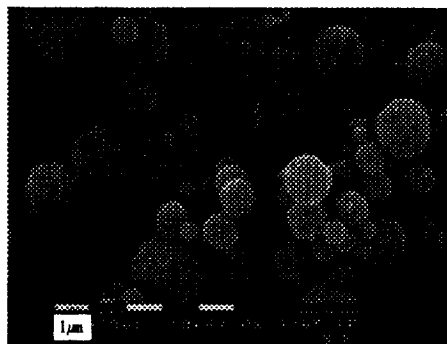
1. Dell, R.M.: "Reactivity of Solids", ed., 553, Chapman and Hall, New York(1972).
2. Kang, Y.C., Park, S.B.: Spring meeting of KICChE (1995).
3. Kim, Y., Cho, I.H., Park, S.B. and Ihm, S.K.: *Hwahak Konghak*, 32(6), 844(1994).
4. Schuit, G.C.A. and Gates, B.C.: *AIChE J.*, 19(3), 417(1973).

Table 1. The concentration of salt solution used for spray-pyrolysis.

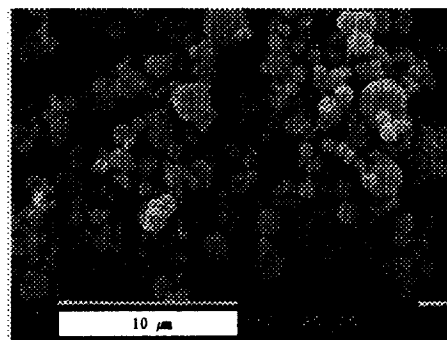
samples	precursor	concentration
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)	0.058 mol/L
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)	0.025 mol/L



(a) Co



(b) Mo



(c) CoMo

**Fig. 1.** SEM micrographs of samples prepared by spray pyrolysis at 400 °C, 40 torr: (a) Co; (b) Mo; (c) CoMo.

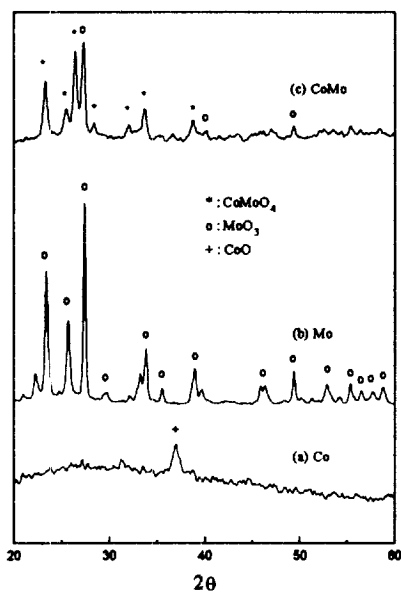


Fig. 2. The XRD patterns of samples prepared by spray pyrolysis.

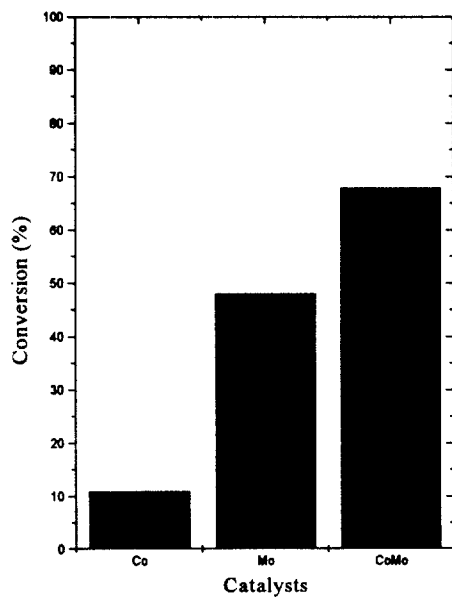


Fig. 3. The thiophene conversion of samples prepared by spray pyrolysis.